



AN

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 42 31 677 C 2

⑤1 Int. Cl.⁶
G 01 N 21/67
G 01 N 27/68
B 23 H 1/00
H 05 H 1/32

②1 Aktenzeichen: P 42 31 677.4-52
②2 Anmeldetag: 22. 9. 92
④3 Offenlegungstag: 28. 1. 93
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 1. 4. 99

DE 42 31 677 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

- ⑦3 Patentinhaber:
AGR Abfallentsorgungs-Gesellschaft Ruhrgebiet
mbH, 45127 Essen, DE
- ⑦4 Vertreter:
Vomberg, F., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 42653 Solingen
- ⑦5 Erfinder:
Beerwald, Hans, Dr., 44135 Dortmund, DE; Böhm,
Günter, Dr., 58455 Witten, DE; Golloch, Alfred, Prof.
Dr., 52072 Aachen, DE

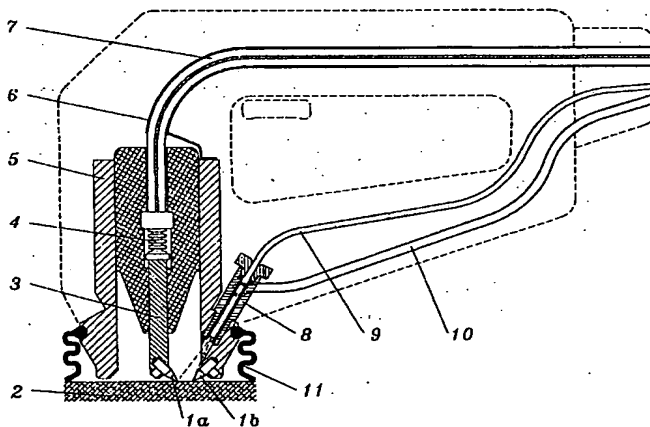
- ⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 32 13 660 A1
DE-OS 24 04 991

J. Appl. Phys., 60, 1986, S. 104-124;
Spectrochimica Acta, 31 B, 1976, S. 547-587;
Applied Optics, 16, 1977, S. 1572-1577;
SLICKERS, K.: Die automatische Atom-Emissions-
Spektralanalyse, 2. Ausgabe, Brühl'sche Univer-
sitätsdruckerei, Gießen 1992, S. 150, 159-161,
498-503, 524-526;
LAQUA, K.: "Emissionsspektroskopie, Ullmanns
Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5,
Analysen und Meßverfahren, 4. Aufl., Verlag
Chemie, Weinheim 1980, S. 441-500;
Spectrochimica Acta, 27B, 1972, S. 295-300;
Progress in Optics XVI, North Holland, 1978,
S. 359-411;
SEITH u. RUTHARDT: Chemische Spektralanalyse,
5. Aufl., Springer-Verlag Berlin 1958, S. 145;

- ⑤4 Anordnung für die Analyse von elektrisch nicht leitenden Stoffen, insbesondere Kunststoffen, hinsichtlich ihrer Stoffanteile

- ⑤7 Anordnung für die Analyse von elektrisch nicht leitenden Stoffen, insbesondere Kunststoffen, hinsichtlich ihrer Stoffanteile, aufweisend zwei in einem pistolenförmigen Kopf angeordnete Elektrode (1a, 1b), die bei Anlage des pistolenförmigen Kopfes an dem zu untersuchenden Stoff (2) gegen die Oberfläche dieses Stoffes angepreßt werden, zwischen denen durch Aufgabe eines Spannungsimpulses aus einem Stromversorgungsgerät an der Oberfläche des zu untersuchenden Stoffes (2) ein elektrischer Gleitfunke herstellbar ist, der eine Verdampfung, Ionisierung und Anregung der Stoffanteile des zu untersuchenden Stoffes bewirkt, und ferner aufweisend ein Spektralanalysegerät zur spektralanalytischen Untersuchung der verdampften, ionisierten und angeregten Stoffanteile.



DE 42 31 677 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Anordnung für die Analyse von elektrisch nicht leitenden Stoffen, insbesondere Kunststoffen.

Der Zweck einer solchen Analyseanordnung ist die schnelle Analyse von elektrisch nicht oder nur gering leitfähigen Stoffen hinsichtlich ihrer Stoffanteile. Die Schnellanalyse z. B. von Kunststoffen ist von besonderem Interesse im Hinblick auf Entsorgung und/oder Recycling im Rahmen der modernen Umwelttechnologie.

Die DE-OS 24 04 991 und DE 32 13 660 A1 befassen sich mit der altbekannten Analyse von elektrisch leitenden Metallen, bei denen die speziellen Probleme, die bei der Analyse von elektrisch nicht leitenden Stoffen auftreten, grundsätzlich nicht vorhanden sind. Das in den genannten Druckschriften beschriebene spektrometrische Gerät besitzt eine Hohlanode mit einer Anodenspitze, deren Ende parallel zu einer Ringkathodenkontakfläche abgeschnitten und von einer Kathode nur durch atmosphärische Luft in einer axialen Öffnung isoliert ist. Dies führt zur Erzeugung eines ringförmigen elektrischen Bogens in atmosphärischer Luft zwischen der Anodenspitze und der dort erwähnten Barrenprüffläche. Die genannte DE 32 13 660 A1 beschreibt einen Prüfkopf mit einem Gehäuse, das auf der zum Werkstück zeigenden Seite eine Platte mit einer Bohrung aufweist, oberhalb deren eine Gegenelektrode in einem Isolierkörper angeordnet ist. Die Platte besitzt ferner eine parallel zur Materialoberfläche verlaufende Nut, die in die genannte Bohrung mündet. In dieser Nut ist ein Lichtleiter eingesetzt, der zu einem ein Gitter aufweisenden Spektrometerteil führen soll. Zwischen dem zu untersuchenden Werkstück und der Gegenelektrode wird eine unipolare Entladung ausgelöst. Die vom Werkstück emittierte Strahlung, soweit sie nicht ausblendet wird, wird über den Lichtleiter auf ein Gitterspektrometer geleitet.

In Spectrochimica Acta, 31B, 1976, Seiten 547 bis 587, ist eine elektronische, hinsichtlich der Wellenform einstellbare Funkenquelle unter Verwendung eines Wasserstoffhydratrons beschrieben.

Erst mit den Hochleistungsimpulslasern ist bekannt geworden, schnelle Analysen mittels Emissionsspektroskopie an elektrisch nicht leitfähigen Körpern durchzuführen. Hierbei wird der Laserstrahl auf einen Punkt der Oberfläche des zu untersuchenden Objekts fokussiert, was zu Verdampfung einer geringen Menge Materials führt. Mit einer zusätzlichen elektrischen Gasentladungsanordnung wird die verdampfte Materie durch Elektronenstoß angeregt und das emittierte optische Spektrum für die Analyse verwertet (K. Slickers: "Die automatische Atom-Emissions-Spektalanalyse", 2. Ausgabe, Brühl'sche Universitätsdruckerei Gießen, 1992, Seiten 159-161) oder es wird einfach das im Laserfokus selbst durch Elektronenstoßanregung emittierte Licht spektroskopisch analysiert. (K. Laqua: "Emissionsspektroskopie", Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 5, Analysen- und Meßverfahren, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, Seiten 441-500). In einem Aufsatz von A. Felske, W. D. Hagenah und K. Laqua in Spectrochimica Acta, 27B, 1972, Seiten 295-300 mit dem Titel "Über einige Erfahrungen bei der spektrochemischen Makrospektalanalyse mit Laserlichtquellen-II Durchschnittsanalyse nichtmetallischer Proben" werden die Laserverfahren wie folgt gewürdigt: "Ganz neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnet die Technik der Laserlichtquellen für die Analyse von elektrisch nichtleitenden Materialien, z. B. von Gläsern, Keramik, Kristallen und Kunststoffen. Bisher konnte man solche Stoffe nicht im Anlieferungszustand analysieren, sondern erst nach besonderer Probenvorbereitung.

Sie mußten entweder für die Anregung in elektrischen Entladungen leitend gemacht werden, z. B. durch Zerkleinern und Mischen mit Kohle- oder Metallpulvern

Die geschilderte Verwendung von Laserlichtstrahlen ist jedoch im Hinblick auf die Analyse von nicht leitenden Stoffen problematisch, da ein Laserlichtstrahl nicht ohne weiteres etwa an der Oberfläche des zu untersuchenden Stoffes befindliche Verunreinigungen zu durchdringen mag, so daß es insbesondere bei der schnellen Analyse von Abfall-Kunststoffen zum Zweck der Abfallsortierung verhältnismäßig oft zu Fehlanalysen kommt. Darüber hinaus benötigen die vorbeschriebenen bekannten Analyseverfahren teure aufwendige Hochleistungs-Impulslaser.

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine Anordnung der eingangs genannten Art zu realisieren, die den Hochleistungs-Impulslaser nicht benötigt, ähnlich einfach ist, wie die Funken-Emissionsspektrometer zur Analyse elektrisch leitfähiger Oberflächen oder zum Sortieren von Stahlblöcken unterschiedlicher Legierungen in der Stahlindustrie (z. B. Verwechslungsspektrometer oder Mobilspektrometer der Firmen SPEKTRO und BELEC (beschrieben im o. g. Buch von K. Slickers auf den Seiten 498 bis 503 und 524 bis 526).

Diese Aufgabe wird durch eine Anordnung nach Anspruch 1 gelöst.

Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 7 beschrieben.

Der Gleitfunke kann mit zwei Elektroden im Abstand von mehreren Millimetern, die die zu untersuchende Oberfläche berühren, erzeugt werden. Hierbei kann es jedoch vorkommen, daß es zu einem Durchbruch im Gas oberhalb der Oberfläche kommt. In diesem Fall muß entweder der Elektrodenabstand vergrößert oder der Spannungsanstieg der Zündspannung verringert werden. Zur besseren Kontrolle solcher "Fehlzündungen" kann es sinnvoll sein, mindestens eine der beiden Elektroden in einem kleinen Abstand von der Oberfläche zu positionieren. Dadurch wird über ein kurzes Stück ein Gasdurchbruch erzwungen, was zu einem abgelenkten Funkenkanal führt, der leicht beobachtet werden kann. Ein gerader Funkenkanal weist dann auf eine "Fehlzündung" hin.

Gleitentladungen sind ausführlich untersucht worden für die Anwendung als starke Lichtquellen z. B. für das optische Pumpen von Lasern oder als Materialdampfquelle für CVD- und andere Beschichtungsverfahren. (R. E. Beverly III: "Light Emission from High-Current Surface-Spark Discharges", Progress in Optics XVI, North-Holland, 1978 Seiten 359-411 und "Electrical, gasdynamic, and radiative properties of planar surface discharges", J. Appl. Phys. 60, 1986, Seiten 104-124). Bei diesen Anwendungen wird das den Gleitfunken führende Dielektrikum als dünne Platte präpariert, auf deren Rückseite ein elektrischer Leiter angebracht ist, der mit einer der beiden Elektroden verbunden ist. Dadurch wird die tangentielle Komponente des elektrischen Feldes auch auf der Gleitfunkenseite unterdrückt und es werden die erwähnten "Fehlzündungen" vermieden. Eine solche Elektrodenanordnung, die präparierte Untersuchungsobjekte benötigt, ist für ein Analysegerät jedoch nicht sehr geeignet.

Das vom Gleitfunken emittierte Licht kann mittels eines Lichtleiters, dessen Ende in der Nähe der beiden Elektroden angebracht ist, dem spektral empfindlichen Detektor zugeführt werden.

Für die Schnellanalyse, z. B. beim Sortieren von Kunststoffabfällen, ist die die Elektroden enthaltende Einheit der Anordnung für die Analyse in eine handliche pistolenähnliche Form gebracht.

Als weitere Ausgestaltung der Erfindung kann ein solches Elektrodenmaterial verwendet werden, dessen Abtragung

durch ein im Gleitfunken verdampftes Nichtmetall beschleunigt wird und eine Emissionslinie des Elektrodenmaterials zur Erkennung des Nichtmetalls benutzt werden. Z. B. sind beim Abfunken des Kunststoffes PVC mit Elektroden aus Kupfer die Emissionslinien des Kupfers von höherer Intensität als beim Abfunken des Kunststoffes PET. Dieser Effekt, der auf der schnelleren Abtragung des Kupfers unter Einwirkung von Chlor beruht, kann zur Unterscheidung der beiden Kunststoffe herangezogen werden.

Die spektroskopische Verarbeitung der empfangenen Lichtstrahlung unterscheidet sich nicht von der der konventionellen Funken-Spektralanalyse.

Untersuchungsobjekte sind neben Kunststoffen, Gläsern, Keramiken, Halbleitern, Flüssigkeiten auch Gewebe, Pulver und biologische Substanzen. Mit Hilfe eines Gewebes z. B. aus Glasfasern lassen sich auch Pulver analysieren, die auch Metalle enthalten können. Die Analyse von Stäuben in Filtersieben aus Glasfasergewebe ist schon erfolgreich durchgeführt worden.

Zur Erzielung eines kräftigen Funkenspektrums wird ein stromstarker Impuls benötigt. Lediglich zur Zündung wird ein Impuls hoher Spannung benötigt. In der konventionellen Funken-Spektralanalyse ist es üblich, zwei Entladekreise zu benutzen und hierdurch dem Zwei-Elektroden-System einen Impuls zuzuführen der zusammengesetzt ist aus einem Zündimpuls hoher Spannung und einem ihm nach der Zündung folgenden Hochstromimpuls relativ niedriger Spannung. Das Einfügen der Sekundärwicklung eines Hochspannungstransformators in den Hochstromkreis, wie es bei den Niederspannungsfunken nach Pfeilsticker üblich ist (Seith und Ruthardt: "Chemische Spektralanalyse" 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin, 1958, Seite 145) oder das Einfügen einer Induktivität zur Trennung des kurzen Hochspannungsimpulses von dem Speicherkondensator des Hochstromgenerators, behindern den stromstarken Impuls. Die Entladungsdauer des extern gezündeten Funkens wird durch die Induktivität im Entladungskreis verlängert. Schon bei der konventionellen Funken-Emissionsspektroskopie ist bekannt geworden, daß die Spektrallinienausbeute um so höher ist, je kürzer die Entladezeit einer vorgegebenen Energie ist (Slickers: Seite 150). Die gewünschten kurzzeitigen "harten" Funken lassen sich bisher nur mit selbstzündenden Funken wegen der bisher als unvermeidlich geltenden größeren Restinduktivität im Entladekreis des fremdgezündeten Funkens herstellen (Slickers: Seite 150).

Auch beim kurzzeitigen "harten" Funken beträgt die Brennspannung etwa 50 Volt und nur zur Zündung wird Hochspannung in der Größenordnung von 10.000 Volt benötigt. Um auch "harte" Funken fremdgezündet betreiben zu können, wird in einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung unmittelbar nach der Zündung der Gleitentladung der Hochstromimpuls über einen schnellen, niederinduktiven und hochspannungsfesten Schalter, z. B. ein Wasserstoffthyatron, zugeschaltet.

Hierdurch ist es möglich, kurzzeitige Hochstromimpulse aus Niederspannungskondensatoren zu entnehmen ohne Behinderung des Stromimpulses durch induktive Bauelemente. Die beschriebenen Impulsgeneratoren ermöglichen die Erzeugung von fremdgezündeten "harten Funken" zur Funken-Spektralanalyse elektrisch leitender wie auch elektrisch nicht leitender Materialien.

Die wesentlichen Teile eines Ausführungsbeispiels der Erfindung sind in den beiden Zeichnungen dargestellt:

Fig. 1 zeigt den Funkenkopf, der in einer Abfunkpistole untergebracht ist. Die beiden Elektroden 1a, b aus Kupfer werden gegen den zu untersuchenden Prüfling 2 aus dielektrischem Material angepreßt. Der innere spannungsführende Elektrodenhalter 3 ist mittels eines Federbalges 4 ver-

schiebbar, so daß die Berührung beider Elektroden 1a, b dem dielektrischen Prüfling 2 erleichtert wird. Die beiden Elektroden 1a, b sind mit Madenschrauben in den Elektrodenhaltern 3 und 5 befestigt und können leicht ausgewechselt werden. Der Elektrodenhalter 5 ist mit dem Außenleiter 6 des Kabels 7 verbunden und ist gleichzeitig der Außenleiter des coaxialen Elektrodensystems, der auf Erdpotential liegt. Der Zündimpuls wie auch der Hochstromimpuls werden über das koaxiale Kabel 7 dem Elektrodensystem mit den Elektroden 1a, b zugeführt. Der Elektrodenhalter 5 als Außenleiter des Elektrodensystems besitzt über der äußeren Elektrode 1b einen Einsatz 8, in der sich das Ende des Lichtleiters 9 befindet und durch den das Spülgas eingeblasen wird, das über die Gasleitung 10 zugeführt wird. Um die Berührung der äußeren Elektrode 1b mit dem Prüfling 2 sicherzustellen, ist die Spitze der äußeren Elektrode 1b stets tiefer als der untere Rand des coaxialen Außenleiters, so daß stets ein Spalt zwischen Außenleiter und Prüfling 2 vorhanden ist. Die Gummimanschette 11 dichtet den Spalt gegen Einstrahlung von Licht ab.

Fig. 2 zeigt den Schaltplan des Impulsgenerators. Sobald die Funkenstrecke 12 (hier ein Gleitfunke) gezündet worden ist, zündet das Wasserstoffthyatron 13 und entlädt die auf 0,5 bis 2 kV negativ aufgeladene Laufzeitkette 14 über die gezündete Funkenstrecke 12. Der Wellenwiderstand der Laufzeitkette 14 beträgt 2,5 Ohm und ihre Laufzeit 3 Mikrosekunden, so daß ein rechteckförmiger Stromimpuls, einstellbar von 200 bis 800 Ampere, mit einer Dauer von 6 Mikrosekunden erzeugt wird. Die Impulswiederholrate ist einstellbar von 20 Hz bis 200 Hz. Die von der Funkenstrecke 12 reflektierte Leistung wird in dem 2,5-Ohm-Widerstand 15 absorbiert. Die Zündung der Funkenstrecke 12 erfolgt mit einem Hochspannungsimpuls von 20 kV, der mit Hilfe eines Hochspannungs-Impulstransformators 16 mit einem Windungsverhältnis 1 : 20 erzeugt wird, über dessen Primärwicklung ein auf 500 Volt aufgeladener Kondensator 17 (1 µF) mittels eines Thyristors entladen wird. Hierbei wird die Kapazität des 3 m langen Zuleitungskabels 18 zur Funkenstrecke 12 auf maximal 20 kV negativ aufgeladen. Die Spannungsüberhöhung wird durch die Streuinduktivität der Sekundärwicklung des Hochspannungs-Impulstransformators 16 verursacht. Die Zündung des Wasserstoffthyatrons 13 geschieht automatisch, sobald die Funkenstrecke 12 gezündet hat, da dann die aufgeladene Gitter-Anoden-Kapazität des Wasserstoffthyatrons am Gitter einen hohen positiven Spannungsimpuls erzeugt.

Patentansprüche

1. Anordnung für die Analyse von elektrisch nicht leitenden Stoffen, insbesondere Kunststoffen, hinsichtlich ihrer Stoffanteile, aufweisend zwei in einem pistolenförmigen Kopf angeordnete Elektrode (1a, 1b), die bei Anlage des pistolenförmigen Kopfes an dem zu untersuchenden Stoff (2) gegen die Oberfläche dieses Stoffes angepreßt werden, zwischen denen durch Aufgabe eines Spannungsimpulses aus einem Stromversorgungsgerät an der Oberfläche des zu untersuchenden Stoffes (2) ein elektrischer Gleitfunke herstellbar ist, der eine Verdampfung, Ionisierung und Anregung der Stoffanteile des zu untersuchenden Stoffes bewirkt, und ferner aufweisend ein Spektralanalysegerät zur spektralanalytischen Untersuchung der verdampften, ionisierten und angeregten Stoffanteile.
2. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an dem pistolenförmigen Kopf das Ende eines Lichtleiters (9) angebracht ist, über den das vom Gleitfunken emittierte Licht dem Spektralanalysegerät zu-

geführt wird.

3. Anordnung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pistolenförmige Kopf als handliche, mobile Einheit ausgebildet ist und über ein flexibles Kabel mit dem Stromversorgungsgerät und dem Spektralanalysegerät verbunden ist. 5

4. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (1a, 1b) aus einem Material bestehen, dessen Abtragung durch ein im Gleitfunken verdampftes Nichtmetall beschleunigt wird und so die Intensität einer Emissionslinie des Materials der Elektroden zur Erkennung des Nichtmetalles benutzbar ist. 10

5. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der den Elektroden (1a, 1b) zugeführte Spannungsimpuls zusammengesetzt ist aus einem Zündimpuls hoher Spannung und einem ihm nach erfolgter Zündung folgenden Hochstromimpuls relativ niedriger Spannung, wobei die Zuschaltung des Hochstromimpulses über einen schnellen, niederinduktiven und hochspannungsfesten Schalter, vorzugsweise ein Wasserstoffthyratron (13), erfolgt. 20

6. Gerät nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die innen angeordnete Elektrode (1a) mittels eines Federbalges (4) beaufschlagbar ist und die außen angeordnete Elektrode (1b) an einem koaxialen Außenleiter (5) derart befestigt ist, daß beim Anpressen der außen angeordneten Elektrode (1b) der koaxiale Außenleiter (5) im Abstand zum zu untersuchenden Stoff (2) liegt, und so ein Spalt zwischen dem pistolenförmigen Kopf und dem zu untersuchenden Stoff (2) entsteht. 30

7. Gerät nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Spalt zwischen dem pistolenförmigen Kopf und dem zu untersuchenden Stoff (2) durch eine am pistolenförmigen Kopf befestigte Gummimanschette (11) gegen Lichteinstrahlung von außen abgedichtet ist. 35

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

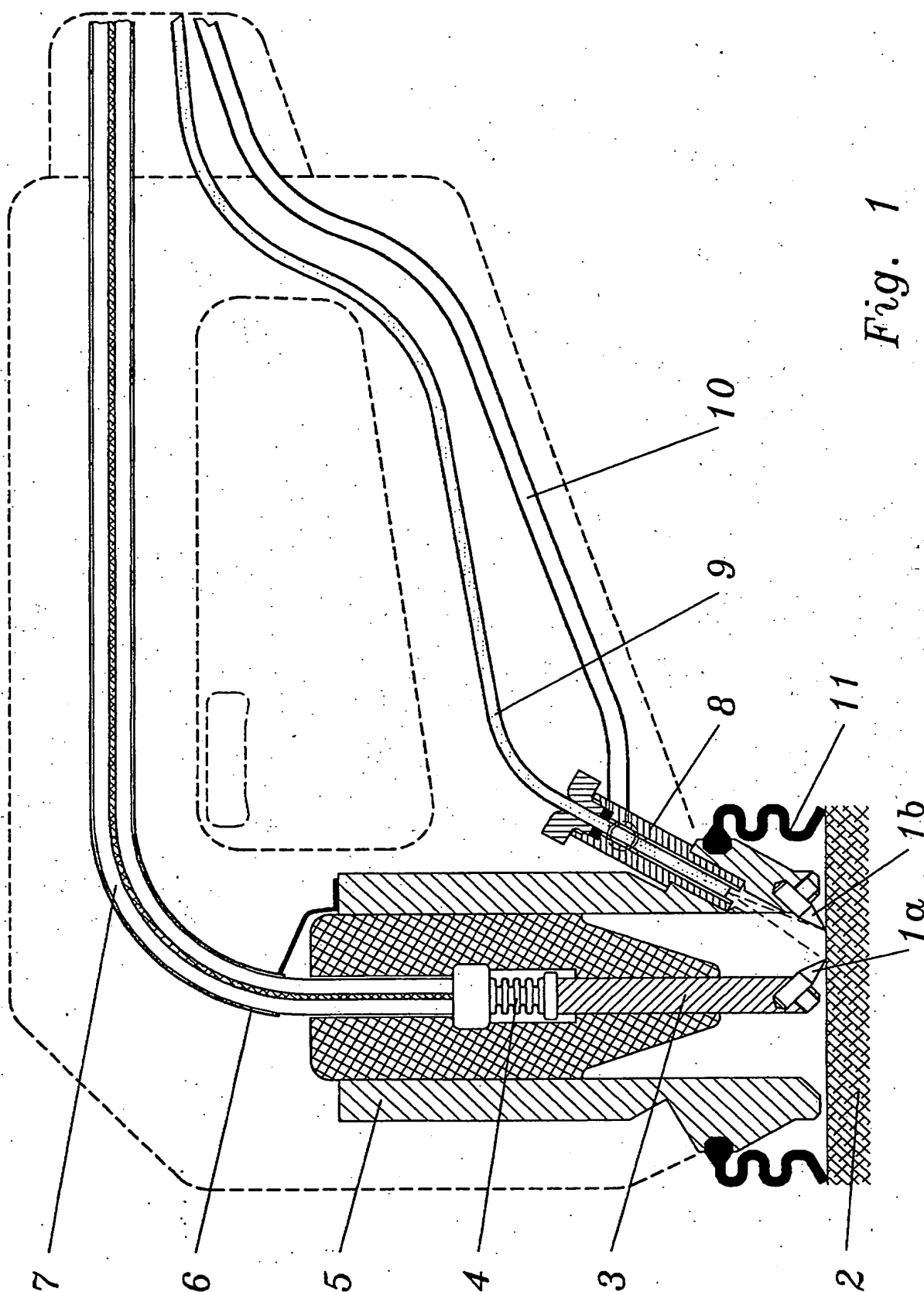


Fig. 1

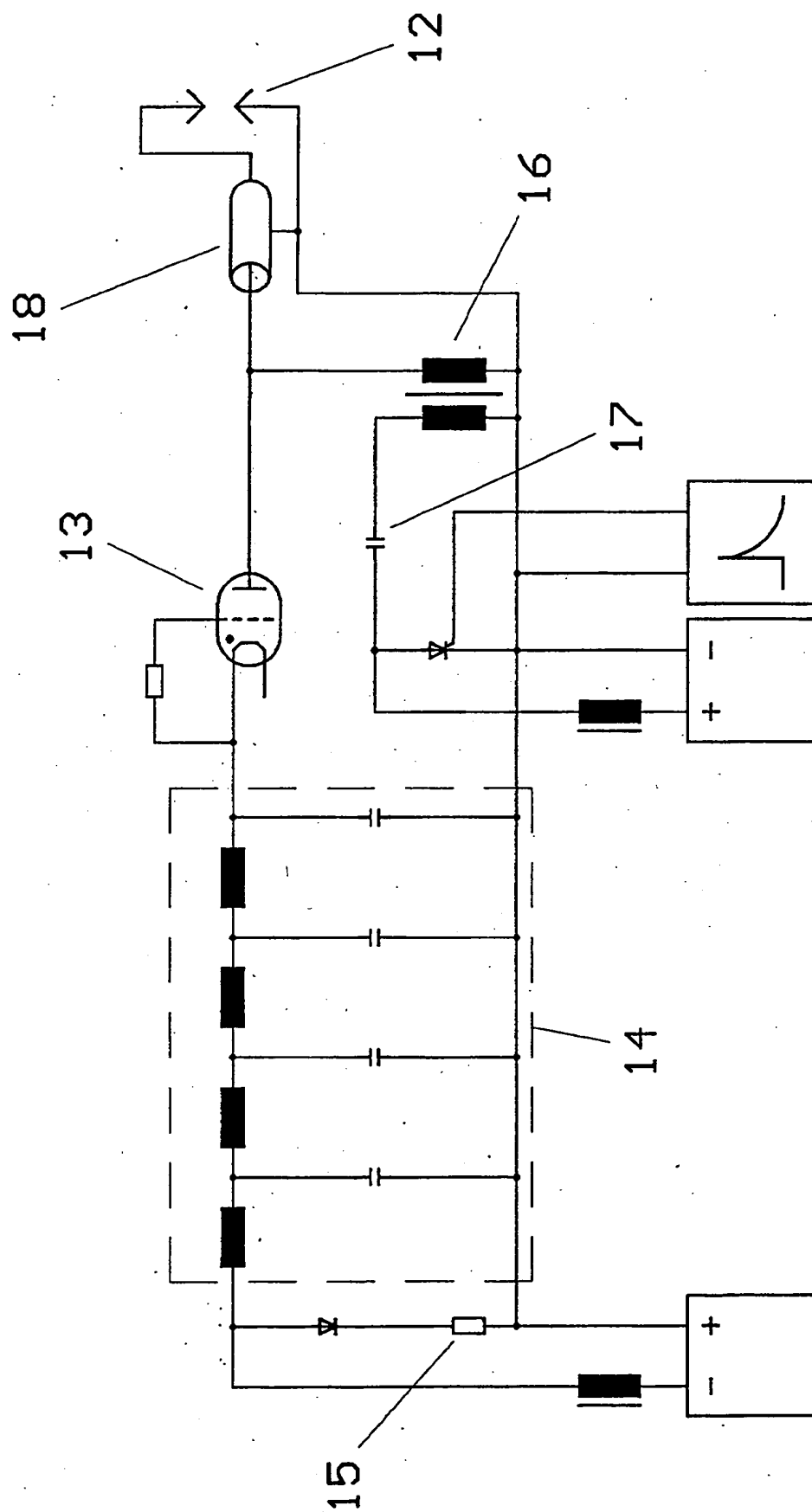


Fig. 2